

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

81345

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12q,24

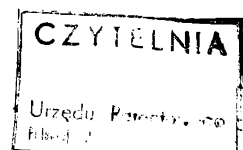
Zgłoszono: 26.09.1970 (P. 143 467)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07d 5/06

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1975



Twórca wynalazku: Ryszard Heropolitański

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób jednoczesnego wytwarzania ϵ -kaprolaktonu oraz mieszaniny amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób jednoczesnego wytwarzania ϵ -kaprolaktonu oraz mieszaniny amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych alifatycznych lub alicyklicznych.

Znany jest szereg metod otrzymywania laktonów, jak na przykład z hydroksykwasów i ich pochodnych, poprzez wewnętrzną cyklizację oxo-kwasów i ich soli, wewnątrzcząsteczkową cyklizację kwasów olefinowych z nityli hydroksykwasów. Najczęściej stosowaną metodą przemysłową otrzymywania ϵ -kaprolaktonu jest utlenianie cykloheksanonu kwasem nadoctowym. Pomimo uzyskiwania dobrych wydajności niedogodnością tej metody jest możliwość powstawania wybuchów na skutek szybkiego rozkładu kwasu nadoctowego. Dodatkowym problemem tej technologii jest konieczność zagospodarowania dużych ilości kwasu octowego powstającego z rozkładu kwasu nadoctowego.

Podobnie znany jest szereg metod otrzymywania amin alifatycznych, jak na przykład klasyczna metoda działania amoniaku na chlorowco pochodne, redukcja nityli, redukcja oksymów, redukcja amidów, redukcja związków nitrowych, redukcyjne alkiłowanie amoniaku przy pomocy aldehydów i ketonów, przegrupowanie Hofmana i inne. W skali przemysłowej stosowana jest najczęściej metoda bezpośredniego działania amoniaku na alkohole.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się jednocześnie obok ϵ -kaprolaktonu cenne aminy stosując łatwo dostępne surowce, jakimi są ϵ -kaprolaktam i alkohole alifatyczne, alicykliczne lub woda. Sposób według wynalazku polega na tym, że ϵ -kaprolaktam ogrzewa się w autoklawie pod zwiększonym ciśnieniem z wybranym alkoholem lub wodą i zawartość utrzymuje przez określony czas w temperaturze zbliżonej do temperatury krytycznej stosowanego alkoholu. W trakcie reakcji tworzy się kaprolakton i mieszanina amin, prócz tego powstają pewne ilości polimerów oraz niezidentyfikowanych produktów ubocznych. Stwierdzono, że na ostateczną wydajność laktonu oraz ilość powstałych produktów ubocznych ma zasadniczy wpływ czas prowadzenia reakcji oraz temperatura, przy czym optymalne ustalenie tych parametrów zależy w dużej mierze od rodzaju stosowanego alkoholu. Najwyższe wydajności laktonu i amin przy równocześnie najmniejszych ilościach polimerów i produktów ubocznych uzyskuje się prowadząc reakcję w temperaturach kilka do kilkudziesięciu stopni Celsjusza wyższych od temperatur krytycznych stosowanych alkoholi. Optymalny czas zależy w zasadni-

czym stopniu od ciężaru cząsteczkowego stosowanego alkoholu. Najlepsze wydajności w najkrótszym czasie uzyskuje się przy stosowaniu alkoholu metylowego, nieco gorsze w tym samym czasie przy alkoholu etylowym. Poza temperaturą i czasem ogrzewania zasadniczy wpływ na wydajność procesu, jak przy wszystkich reakcjach odwracalnych, ma wzajemny stosunek molowy użytych substratów. Najkorzystniej stosuje się 4–11 moli alkoholu na jeden mol laktamu.

Korzystne jest ze względów technologicznych wprowadzać do autoklawu wcześniej przygotowany roztwór laktamu w alkoholu. Stwierdzono, że korzystnie jest, w celu zmniejszenia ilości polimerów i produktów ubocznych, przed zamknięciem autoklawu usunąć zawarte w nim powietrze zastępując je azotem, dwutlenkiem węgla bądź gazem zawierającym wodór. Po załadowaniu i zamknięciu autoklawu rozpoczyna się jego ogrzewanie. W miarę ogrzewania autoklawu i wzrostu temperatury, wzrasta również proporcjonalnie ciśnienie w autoklawie. Ciśnienie to jest zależne od temperatury wrzenia stosowanego alkoholu, jego prężności par, temperatury krytycznej oraz ciśnienia krytycznego. Po osiągnięciu ustalonej optymalnej temperatury procesu utrzymuje się ją w określonym czasie koniecznym do uzyskania najlepszych wydajności a następnie możliwie szybko schładza się produkty reakcji. Po zakończeniu procesu w autoklawie znajduje się lakton, nieprzereagowany laktam, aminy i nadmiar alkoholu jak również polimery i produkty uboczne.

W celu wyodrębnienia uzyskanego laktonu i amin stosuje się znane metody oczyszczania. Najlepiej do tego celu nadaje się metoda destylacji frakcjonowanej. Podczas reakcji powstają aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe. Podczas destylacji oddestylowuje się najpierw powstałe aminy i nadmiar alkoholu, które następnie rozdziela się znanymi metodami. Pozostały lakton, laktam oraz polimery i produkty uboczne rozdestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, przy czym oddestylowany laktam można zawrócić powtórnie do reakcji, polimery zaś pozostają w cieczy wyczerpanej.

Sposobem według wynalazku można wytwarzać różne laktony wykazujące trwałość w temperaturze prowadzenia procesu i nie podlegające decyklizacji w temperaturze pokojowej, jak na przykład butyrolakton. Jako surowce można stosować laktamy i alkohole techniczne a w niektórych przypadkach nawet produkty odpadowe, jak na przykład pozostałości po destylacji epsilonkaprolaktamu zawierające poza kaprolaktamem i polimerami inne zanieczyszczenia.

Przykład I. Do autoklawu o pojemności 300 ml z automatyczną regulacją temperatury wprowadza się roztwór 40 g epsilon-kaprolaktamu w 130 g alkoholu metylowego (stosunek molowy około 1 : 9). Po zamknięciu autoklawu ogrzewa się jego zawartość do temperatury 290°C i utrzymuje ją w granicach 290–300°C przez 4 godziny. Po upływie tego czasu zawartość autoklawu schładza się w czasie około 30 minut. Po zakończeniu procesu powstałe aminy i nieprzereagowany alkohol metylowy oddestylowuje się bezpośrednio z autoklawu bądź też w oddzielnym zestawie destylacyjnym. Pozostałość w autoklawie bądź kolbie zestawu destylacyjnego stanowi powstały kaprolakton, nie przereagowany kaprolaktam, polimery i inne produkty uboczne. Z pozostałości tych rozdestylowuje się kaprolakton i kaprolaktam pod zmniejszonym ciśnieniem znaną metodą. Po rozdestylowaniu produktów uzyskano:

e-kaprolakton	19,45 g
metyloaminy (w przeliczeniu na metyloaminę pierwszorzędową)	4,5 g
e-kaprolaktam	16,4 g
alkohol metylowy	95 g
polimery i nieidentyfikowane produkty uboczne	4,5 g

Wydajność kaprolaktonu w stosunku do zużytego kaprolaktamu wynosiła około 82,2%. Wydajność amin w przeliczeniu na pierwszorzędową metyloaminę w odniesieniu do wsadu kaprolaktamu wynosiła 40,3%. Równocześnie powstało około 11,5% polimerów i niezidentyfikowanych produktów ubocznych.

Przykład II. Syntezę wykonuje się w sposób identyczny jak podano w przykładzie I z tą różnicą, że czas ogrzewania wynosi 7 godzin. W przypadku tym otrzymano 20,2 g kaprolaktonu, 7,9 g metyloamin i 5,8 g polimerów i innych produktów ubocznych. Wydajności liczone analogicznie jak w przykładzie I wynoszą: dla kaprolaktonu 89,6% dla amin 72,4% z tym jednak, że równocześnie powstaje około 25% polimerów i produktów ubocznych.

Przykład III. Do autoklawu wprowadza się roztwór 36 g kaprolaktamu w 122 g alkoholu etylowego. Przed zamknięciem autoklawu usuwa się z niego powietrze azotem zawierającym około 5% wodoru. Po zamknięciu autoklawu postępuje się dalej jak w przykładzie I z tą różnicą, że reakcję prowadzi się w temperaturze 310–320°C w czasie 5 godzin. W przykładzie tym osiągnięto następujące wydajności: kaprolaktonu 16,5 g, etyloamin w przeliczeniu na etyloaminę pierwszorzędową 6,37 g. Wydajności liczone analogicznie jak w przykładzie I wynoszą dla kaprolaktonu 72,5% dla amin 38,4%. Równocześnie powstaje około 11,8% polimerów i produktów ubocznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób jednoczesnego wytwarzania ϵ -kaprolaktonu oraz mieszaniny amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych, znamienny tym, że na ϵ -kaprolaktam działa się nadmiarem alkoholu alifatycznego lub alicyklicznego, bądź wody pod ciśnieniem, w temperaturze zbliżonej do temperatury krytycznej stosowanego alkoholu korzystnie w atmosferze gazu obojętnego lub gazu zawierającego wodór, po czym z otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej rozdziela się produkty reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ϵ -kaprolaktam poddaje się reakcji z nadmiarem alkoholu równym 4–11 moli na jeden mol laktamu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w czasie 4–10 godzin, po czym mieszaninę reakcyjną poddaje szybkiemu schłodzeniu.

